



TITLE:

対流のある巨視的非平衡系のエントロピー生成と時間発展規準

AUTHOR(S):

一柳, 正和; 西島, 国介

CITATION:

一柳, 正和 ...[et al]. 対流のある巨視的非平衡系のエントロピー生成と時間発展規準. 物性研究 1988, 50(4): 694-722

ISSUE DATE:

1988-07-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/93123>

RIGHT:

対流のある巨視的非平衡系の エントロピー生成と時間発展規準

阪大・工 一 柳 正 和
西 島 国 介

(1988 年 4月 15 日受理)

要旨

De Grootと Mazurによる、局所平衡の仮説にもとづく非平衡熱力学を修正、一般化し、エントロピー生成は熱力学的流れと力との積の和からなるだけでなく、新たに示強変数と湧きだし項との積の和が付加されることを示す。また、時間発展規準が Le Chatelier-Braun の原理の非平衡系への一般化であることを明らかにする。

§1. はじめに

最近、De GrootとMazur による非平衡熱力学の教科書¹⁾のDover 版が出版された。初版以来20数年、この分野の発展に大きな役割を果たしてきたこの本の今回の出版は、今後もひき続き非平衡熱力学の進展に大きく寄与するであろうことが強く期待されているからにはほかならない。Glansdorffと Prigogine²⁾は時間発展規準の定式化をおこなうなど、この分野で多くの成果をあげてきたが、これらの理論は De Groot と Mazurの本と同一の基礎のうえに構築されたものである。Prigogine³⁾がこの本を excellent textbook と評したことは興味深い。

しかしながら、われわれはこれら非平衡熱力学の理論に対して、いくつかの弱点を指摘することができる。たとえば、粘性のない1成分流体を考えると、温度勾配がないかぎりエントロピーは生成されず、重力が作用してもエントロピー生成に影響を与えないなど不合理な部分がある。また、示量変数に対する流れ、およびそれに共役な熱力学的力が一意的には決まらず、また、湧きだし項を流れと考えるなど物理的解釈に無理がある。

この理論の上に発展させられた Glansdorff と Prigogine²⁾ の良く知られた理論は非平衡系を取り扱う上で非常に有用である。特に時間発展規準の定式化は注目される。しかしながらこの時間発展規準は、先に述べた熱力学的力とそれに共役な流れを導入する際の問題を必然的に持ち込むこととなっており、特に対流がある場合について不十分なものとなっている⁴⁾。最近、Nakano⁵⁾ は Glansdorff-Prigogine によって構築された時間発展規準が非平衡定常状態に対する Le Chatelier-Braun の原理の直接的帰結であることを示した。

本論文は、以上のような問題点を解決するために、エントロピー生成および時間発展規準の改良と一般化をその目的としているが、その際、以下の3点について特に注意を払った。

ここで扱う非平衡系の熱力学は局所平衡の仮説にもとづいているが、この局所平衡系を記述する独立変数にすることがその第1である。なぜなら、平衡系の熱力学では、エントロピーは適当な示量変数の組により記述される⁶⁾ が、その独立変数の1つである系の体積が、De Groot-Mazurの場合には、エントロピー生成の表式の中にはその姿を表さないからである。また、外力は保存力であり、質量に比例する重力や電場などの体積力を想定しているが、この外力の作用はどのような独立変数を通してもたらされるのであろうか。その取り扱いの誤りが先に述べたようにエントロピー生成に外力の影響が及ばないという状況を作りだしていると考えられる。なお、この独立変数に関して、Onsager⁷⁾ の理論との関連については別の論文⁸⁾ で考察したのでここでは触れないことにする。第2は、示量変数の満足すべき収支方程式を記述するところの流れと湧きだしにかかわる問題である。それは流れの定義に表れる任意性と、湧きだしの項をも流れと解釈することに端的に示されているように、エントロピー生成が流れとそれに共役な力の積の和であるという強い信念から離脱することである。第3は、Le Chatelier-Braunの原理が熱力学的流れと力によってではなく、示量変数と示強変数によって記述されていることである。このことから、例えば運動量の湧きだし項である外力の仕事率を流れと解釈する必要はなくなるし、同時に時間発展規準の一般化への道も見えてくることになる。

先ず、§2において、われわれは De Groot-Mazur¹⁾ による、エントロピー生成の表式を得るに至る基本的部分についての概略を示し、その問題点を列挙する

。次に §3 においては、これらの問題点を克服する新しい理論の展開を行ない、エントロピー生成についての重要な結論を導く。簡単な具体例として、理想気体の断熱自由膨張に伴うエントロピー生成の問題を取り扱うために §4 を設ける。§5 では、新しい散逸関数を導入し、時間発展規準のより一般的定式化を行なう。流体力学においては Lagrange 流と Euler 流の 2 つの表現があるが、これら 2 つの表現の間の関連の問題を §6 において取り扱う。§7 ではこの論文のまとめを行ない、今後の発展に資する。

§2. 非平衡系の熱力学

この節では de Groot と Mazur¹⁾ による非平衡熱力学の概略およびその問題点について述べる。局所的に見れば平衡系の熱力学が適用でき、適当な示量変数の組により系の状態を記述できるという局所平衡の仮定のもとに、空間的に一様でなく物質やエネルギーの流れなどが存在するような巨視的非平衡系を取り扱う。またこの系は c 種の成分からなり、その成分間に r 種の化学反応が許され、また外力の作用のもとに対流も伴っているものとする。

局所平衡系を記述する熱力学変数は単位質量当たりの内部エネルギー $e(x, t)$ 、エントロピー $s(x, t)$ 、および運動量 $u(x, t)$ 、それに全密度 $\rho(x, t) = \sum \rho_k(x, t)$ および第 k 成分の密度 $\rho_k(x, t)$ ($k=1, 2, \dots, c$) などの示量変数であり、これらは空間座標 x および時間 t の関数である。またこれらの変数の間には、質量分率を $c_k (= \rho_k / \rho)$ として、

$$e = Ts - p(1/\rho) + \sum_{k=1}^c \mu_k c_k \quad (2.1)$$

$$de = Tds - pd(1/\rho) + \sum_{k=1}^c \mu_k dc_k \quad (2.2)$$

$$sdT - (1/\rho)dp + \sum_{k=1}^c c_k d\mu_k = 0 \quad (2.3)$$

の関係式が成立する。これらはそれぞれ Euler, Gibbs, Gibbs-Duhem の関係式と呼ばれる平衡系熱力学の基本的な関係式である。ここで T, p, μ_k はそれぞれ温度、圧力、第 k 成分の化学ポテンシャル（1 粒子当たりでなく単位質量当たり）

であり、状態方程式

$$T = \partial e / \partial s \quad (2.4)$$

$$p = - \partial e / \partial (1 / \rho) \quad (2.5)$$

$$\mu_k = \partial e / \partial c_k, \quad (k=1, 2, \dots, c) \quad (2.6)$$

により与えられる示強変数である。

一方、これらの示量変数は以下に示すような連続の方程式（あるいは収支方程式）を満足しなければならない。ここでは実質時間微分（Lagrange微分） d/dt を用いる。まず質量保存則から密度 ρ に関して

$$\rho d(1/\rho)/dt = \nabla \cdot \mathbf{u} \quad (2.7)$$

が成立する。ここで \mathbf{u} は質量中心の速度であり、第 k 成分の巨視的速度 \mathbf{u}_k を用いて

$$\mathbf{u} = \sum_{k=1}^c \rho_k \mathbf{u}_k / \rho = \sum c_k \mathbf{u}_k \quad (2.8)$$

で与えられる。

次に成分 k の質量分率 c_k に対して、収支方程式

$$\rho dc_k/dt = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k + \sum_{\alpha=1}^r \nu_{k\alpha} J_{\alpha} \quad (k=1, 2, \dots, c) \quad (2.9)$$

が成立しなければならない。ここで J_{α} は化学反応 α の反応速度、 $\nu_{k\alpha}$ は化学量論的係数に k 成分1粒子の質量 m_k をかけたものである。また各反応において質量は保存されるから

$$\sum_{k=1}^c \nu_{k\alpha} = 0 \quad (\alpha=1, 2, \dots, r) \quad (2.10)$$

である。(2.9)式における流れ J_k は

$$J_k = \rho_k (u_k - u) \quad (k=1, 2, \dots, c) \quad (2.11)$$

であり、第 k 成分の速度 u_k と質量中心の速度 u との相対速度による拡散流である。

運動量に対する収支方程式すなわち運動方程式は、

$$\rho \, du/dt = -\nabla \cdot P + \sum_k \rho_k F_k \quad (2.12)$$

と書かれる。 P は圧力テンソルで、ここでは対称テンソルであるとする。 $\nabla \cdot P$ はテンソルの発散であり、その α 成分は、

$$(\nabla \cdot P)_\alpha = \partial P_{x\alpha} / \partial x + \partial P_{y\alpha} / \partial y + \partial P_{z\alpha} / \partial z \quad (2.13)$$

で与えられる。 F_k は第 k 成分の単位質量あたりに作用する力で保存力であるとし、そのポテンシャル ϕ_k は時間によらないものとする。すなわち

$$F_k = -\nabla \phi_k, \quad \partial \phi_k / \partial t = 0 \quad (2.14)$$

である。

単位質量当たりの全エネルギー ε は

$$\varepsilon = e + \phi + u^2/2 \quad (2.15)$$

$$\phi = \sum_k c_k \phi_k \quad (2.16)$$

で与えられ、 ε は保存されれるとすると

$$\rho \, d\varepsilon/dt = -\nabla \cdot J_\varepsilon \quad (2.17)$$

$$J_{\varepsilon} = \mathbf{P} \cdot \mathbf{u} + \sum_{\kappa} \phi_{\kappa} \mathbf{J}_{\kappa} + J_q \quad (2.18)$$

が成立する。ここで J_q は (2.18) で定義される熱流である。

また、ポテンシャルエネルギーに関する収支方程式は、

$$\rho \, d\phi/dt = - \nabla \cdot \left(\sum_{\kappa} \phi_{\kappa} \mathbf{J}_{\kappa} \right) - \sum_{\kappa} \rho_{\kappa} \mathbf{F}_{\kappa} \cdot \mathbf{u} - \sum_{\kappa} \mathbf{J}_{\kappa} \cdot \mathbf{F}_{\kappa} \quad (2.19)$$

である。ただし、化学反応によってポテンシャルエネルギーは変化しないとして

$$\sum_{\kappa} \phi_{\kappa} \nu_{\kappa\alpha} = 0, \quad (\alpha=1, 2, \dots, r) \quad (2.20)$$

を用いた。

内部エネルギー e に関する収支方程式を導くため (2.15) の時間微分を行ない (2.12), (2.17), (2.19) を用いると、

$$\rho \, de/dt = - \nabla \cdot \mathbf{J}_q - \mathbf{P} : \nabla \mathbf{u} + \sum_{\kappa} \mathbf{J}_{\kappa} \cdot \mathbf{F}_{\kappa} \quad (2.21)$$

を得る。ただし

$$\mathbf{P} : \nabla \mathbf{u} = \nabla \cdot (\mathbf{P} \cdot \mathbf{u}) - \mathbf{u} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{P}) \quad (2.22)$$

を用いた。圧力テンソル \mathbf{P} から静水圧部分を差し引いたものを \mathbf{P}' として、

$$\mathbf{P} = p\mathbf{U} + \mathbf{P}' \quad (2.23)$$

と書くことができ (\mathbf{U} は単位行列)、これを用いると (2.21) は

$$\rho \, de/dt = - \nabla \cdot \mathbf{J}_q - p \nabla \cdot \mathbf{u} - \mathbf{P}' : \nabla \mathbf{u} + \sum_{\kappa} \mathbf{J}_{\kappa} \cdot \mathbf{F}_{\kappa} \quad (2.24)$$

と書き直せる。

さて、Gibbs の関係式(2.2) において、微少変化 d を実質時間微分 d/dt とみなすと、

$$de/dt = Tds/dt - pd(1/\rho) + \sum_{\kappa} \mu_{\kappa} dc_{\kappa}/dt \quad (2.25)$$

となる。そこで先に求めた(2.7), (2.9), (2.24)式を代入すると

$$\rho ds/dt = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma_s \quad (2.26)$$

ただし

$$\mathbf{J}_s = (\mathbf{J}_q - \sum_{\kappa} \mu_{\kappa} \mathbf{J}_{\kappa})/T \quad (2.27)$$

$$\sigma_s = -(1/T) \mathbf{J}_q \cdot \nabla T - (1/T) \sum_{\kappa} \mathbf{J}_{\kappa} \cdot (T \nabla (\mu_{\kappa}/T) - \mathbf{F}_{\kappa})$$

$$-(\mathbf{P}' : \nabla \mathbf{u})/T - (\sum_{\kappa} \sum_{\alpha} \mu_{\kappa} \nu_{\kappa\alpha} \mathbf{J}_{\alpha})/T \geq 0 \quad (2.28)$$

となる。 \mathbf{J}_s はエントロピー流、 σ_s はエントロピーの湧き出しであり熱力学第2法則により負となることはできない。

以上で導出された de Groot と Mazur によるエントロピー流(2.27)およびエントロピー生成(2.28)にはいくつかの弱点を含んでいることを指摘することができる。

1)例えば、1成分理想気体の断熱自由膨張の場合には、 $\rho ds/dt=0$ となってしまう現実と一致しない。これは σ_s の中に $\nabla(p/T)$ の項が存在しないこと、また \mathbf{J}_s の中に体積変化による仕事率に関する項($p\mathbf{u}/T$)が含まれていないことに起因する。

2)今、外力 \mathbf{F}_{κ} が重力であるとする、 \mathbf{F}_{κ} は k に依存せず、したがって σ_s は外力の存否に無関係となってしまう。実際には、無重力状態で平衡状態にある気体に重力をかければ、気体の重心は移動し、密度勾配(圧力勾配)が生じエントロピーは減少する。このことは前述 1) と密接に関連しているものと考えられ

る。

3) de GrootとMazur も指摘しているように、 J_q をはじめ流れには任意性があり、一意的に決定することができない。したがって、流れに共役な力もまた一意的ではない。他方、 J_α を流れとし、 $-\sum_k v_{k\alpha} \mu_k / T$ がそれに共役な力であるとするのは合理的解釈とは考えにくい。

したがってわれわれは、次節においてこれらの改善を試みる。

§3. 対流をともなう流体の非平衡熱力学⁸⁾

平衡系の熱力学においては、エントロピーは示量変数の組により記述される状態変数である⁶⁾。局所平衡系においては、これらの示量変数は時間、空間について連続な場であり、たとえば質量密度 $\rho(x, t)$ 、エネルギー密度 $\rho(x, t) \epsilon(x, t)$ 、第 k 成分密度 $\rho_k(x, t)$ などである。そこで単位質量当たりのこれら示量変数を $a_i(x, t)$ で表すことにすると、エントロピーは

$$a_\theta = s(x, t) = s(a_1, a_2, \dots, a_f) = \sum_{i=1}^f A_i a_i \quad (3.1)$$

で与えられる状態変数ある。ここで f は独立な示量変数の数である。(3.1) は通常 Euler の関係式とよばれる。したがって、Gibbs の関係式は

$$ds = \sum_{i=1}^f A_i da_i \quad (3.2)$$

であり、 A_i は状態方程式

$$A_i = \partial s / \partial a_i, \quad (i=1, 2, \dots, f) \quad (3.3)$$

により定まる示量変数 a_i に共役な示強変数であり、たとえば温度 $1/T(x, t)$ 、圧力 $p(x, t)/T(x, t)$ などである。また Gibbs-Duhem の関係式は

$$\sum_{i=1}^f a_i dA_i = 0 \quad (3.4)$$

である。

(3.2), (3.4) 式における微小変化 d を実質時間微分でおきかえると

$$ds/dt = \sum_i A_i da_i/dt, \quad (3.5)$$

$$\sum_i a_i dA_i/dt = 0 \quad (3.6)$$

と書ける。この2式は非平衡熱力学の基本的な関係式となる。

任意の a_i は示量的変数であるから、体積 $V(t)$ をもつ体系での全量を $F_i(t)$ とすれば

$$F_i(t) = \int_{V(t)} d^3x \rho(x,t) a_i(x,t), \quad (i=0, 1, \dots, f) \quad (3.7)$$

である。特に、 $F_0(t) = S(t)$ であるとする。したがって、一般的に、 $F_i(t)$ の時間変化は

$$dF_i(t)/dt = \int_{V(t)} d^3x \sigma_i(x,t) - \int_{\partial V(t)} d\Sigma \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_i(x,t), \quad (i=0, 1, \dots, f) \quad (3.8)$$

と表現することができる。ここで $\sigma_i(x,t)$ は体積 $V(t)$ の内部での物理量 a_i の湧きだしであり、 \mathbf{J}_i は $V(t)$ の外向き法線 \mathbf{n} をもつ表面 $\partial V(t)$ を通しての流れである。また、実質時間微分 d/dt は Euler 微分を用いて、

$$d/dt = \partial/\partial t + \mathbf{u} \cdot \nabla \quad (3.9)$$

と書かれ、 \mathbf{u} は質量中心の速度（対流）である。(3.8) より、直ちに次のような微分方程式（収支方程式）を得る。

$$\rho da_i/dt + \nabla \cdot \mathbf{J}_i = \sigma_i, \quad (i=0, 1, \dots, f) \quad (3.10)$$

この (3.10) 式により、流れ J_i を一意的に定めることができる。ここでは、質量保存則を用いたが、化学反応の中に核反応も含まれるような質量保存が成立しない場合についても容易に一般化することができる⁸⁾。

エントロピーの変化 dS は、外界との相互作用によるエントロピーの流れ $d_e S$ と、系の内部で作り出されるエントロピー生成項 $d_i S$ とからなっている。すなわち

$$dS = d_e S + d_i S \quad (3.11)$$

である。したがって

$$d_i S/dt = \int_{V(t)} d^3x \sigma_i(x, t) \quad (3.12)$$

$$d_e S/dt = - \int_{\partial V(t)} d\Sigma \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_i(x, t) \quad (3.13)$$

と書くことができる。また、(3.10)で $i=0$ として、エントロピーの収支方程式は

$$\rho ds/dt + \nabla \cdot \mathbf{J}_S = \sigma_S \quad (3.14)$$

であり、ここで熱力学第2法則により $\sigma_S \geq 0$ でなければならない。

(3.10)式を用いて、(3.5) 式は

$$\rho ds/dt + \sum_{i=1}^f A_i \nabla \cdot \mathbf{J}_i = \sum_{i=1}^f A_i \sigma_i \quad (3.15)$$

と書かれ、これを(3.14)式と比較すると

$$-\nabla \cdot \mathbf{J}_S + \sigma_S = - \sum_{i=1}^f \nabla \cdot (A_i \mathbf{J}_i) + \left\{ \sum_{i=1}^f X_i \cdot \mathbf{J}_i + \sum_{i=1}^f A_i \sigma_i \right\} \quad (3.16)$$

すなわち、エントロピー流 \mathbf{J}_S は

$$\mathbf{J}_S = \sum_{i=1}^f A_i \mathbf{J}_i, \quad (3.17)$$

また、エントロピー生成についての重要な結論

$$\sigma_S = \sum_{i=1}^f \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i + \sum_{i=1}^f A_i \sigma_i \quad (3.18)$$

を得る。ここで、流れ \mathbf{J}_i に共役な熱力学的力

$$\mathbf{X}_i = \nabla A_i \quad (i=1, 2, \dots, f) \quad (3.19)$$

を導入した。

エントロピー生成は2つの部分からなっていることがわかる。(3.18)式の右辺第1項は、熱力学的力とそれに共役な流れとの積の和からなっており、第2項は、示強変数と湧きだし項との積の和となっている。従来第2項については、 A_i を力、 σ_i を流れと解釈してきたが⁹⁻¹¹⁾、これは妥当なものではない。これは、エントロピー生成が力と流れとの積の和となるべきであるということに固執するあまりの無理な解釈であると考えられる。特に、外力が運動方程式の湧きだし項となっているときには、これと共役な示強変数は $-u/T$ となり、外力の方向に質量中心が移動するような場合には、外力は負のエントロピー生成をもたらすことに注意する必要がある。

さて、以上の結論を前節の体系に適用することを試みよう。 c 種の成分からなり、 r 種の化学反応が同時進行する体系が外力の作用を受け、対流を伴った非可逆変化を行なっているとする。この場合の示量変数 a_i ($i=1, 2, \dots, f$) は ϵ , $1/\rho \equiv v$, $\rho_k/\rho \equiv c_k$, u であり、これに共役な示強変数はそれぞれ、 $1/T$, p/T , $-\mu_k^*/T$, $-u/T$ である。そこでこれらの示量変数について、収支方程式を書き下すと、

$$\rho d(1/\rho)/dt - \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (3.20)$$

$$\rho dc_k/dt + \nabla \cdot \mathbf{J}_k = \sum_{\alpha} \nu_{k\alpha} J_{\alpha}, \quad (k=1, 2, \dots, c) \quad (3.21)$$

$$\rho \, du/dt + \nabla \cdot \mathbf{P}' = \rho F - \nabla p \quad (3.22)$$

$$\rho \, d\varepsilon/dt + \nabla \cdot \mathbf{J}_\varepsilon = \sigma_\varepsilon \quad (3.23)$$

ここで

$$\rho(x, t) = \sum_{k=1}^c \rho_k(x, t) \quad (3.24)$$

$$\mathbf{u}(x, t) = \sum_{k=1}^c \rho_k(x, t) \mathbf{u}_k(x, t) / \rho(x, t) \quad (3.25)$$

$$\mathbf{J}_k = \rho_k (\mathbf{u}_k - \mathbf{u}), \quad (k=1, 2, \dots, c) \quad (3.26)$$

$$\rho F = \sum_{k=1}^c \rho_k F_k = - \sum_{k=1}^c \rho_k \nabla \phi_k \quad (3.27)$$

$$\mathbf{J}_\varepsilon = T \mathbf{J}_S + p \mathbf{u} + \mathbf{u} \cdot \mathbf{P}' + \sum_{k=1}^c \mu_k^* \mathbf{J}_k \quad (3.28)$$

$$\mu_k^* = \mu_k + \phi_k - u^2/2 \quad (3.29)$$

である。表1は、これらの示量変数、示強変数、熱力学的力、流れ、および湧きだしの項をまとめたものである。

	i	1	2	3	4
示量変数	a_i	ε	$v=1/\rho$	ρ_k/ρ	\mathbf{u}
示強変数	A_i	$1/T$	p/T	$-\mu_k^*/T$	$-\mathbf{u}/T$
熱力学的力	X_i	$\nabla(1/T)$	$\nabla(p/T)$	$\nabla(-\mu_k^*/T)$	$\nabla(-\mathbf{u}/T)$
流れ	\mathbf{J}_i	\mathbf{J}_ε	$-\mathbf{u}$	\mathbf{J}_k	\mathbf{P}'
湧きだし	σ_i	σ_ε	$\sigma_v=0$	$\sum \nu_{k\alpha} J_\alpha$	$\rho F - \nabla p$

表1. Lagrange表現における熱力学的変数群

結局、われわれは次のようなエントロピー生成の表現を得ることになる。

$$\begin{aligned}\sigma_S = & \{ \mathbf{J}_\varepsilon \cdot \nabla (1/T) - \mathbf{u} \cdot \nabla (p/T) - \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{J}_{\mathbf{k}} \cdot \nabla (\mu_{\mathbf{k}}^*/T) \\ & - \mathbf{P}' : \nabla (\mathbf{u}/T) \} \\ & + \{ \sigma_\varepsilon (1/T) - \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \gamma_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{J}_{\alpha} (\mu_{\mathbf{k}}^*/T) - (\rho \mathbf{F} - \nabla p) \cdot (\mathbf{u}/T) \} \quad (3.30)\end{aligned}$$

ここで、第1項 $\mathbf{J}_\varepsilon \cdot \nabla (1/T)$ は熱伝導項であり、 $1/T$ は、エントロピー表示における局所比エネルギー ε に共役な示強変数である。また、 $-\sum_{\mathbf{k}} \mathbf{J}_{\mathbf{k}} \cdot \nabla (\mu_{\mathbf{k}}^*/T)$ は拡散による項であり、 $-\mathbf{P}' : \nabla (\mathbf{u}/T)$ は粘性によるエネルギー散逸の項である。

全エネルギー流 \mathbf{J}_ε の中に (3.28) 式からわかるように新しい項 $p\mathbf{u}$ が含まれていることに注意しよう。この項は前節 (2.24) 式のように通常の理論には含まれていないものである。圧縮による内部エネルギーの増加は¹²⁾、

$$p(1/\rho)d\rho/dt = -p\nabla \cdot \mathbf{u} \quad (3.31)$$

であり、これを書き直せば

$$-p\nabla \cdot \mathbf{u} = -\nabla \cdot (p\mathbf{u}) + \mathbf{u} \cdot \nabla p \quad (3.32)$$

となり、系に2つの効果をもたらす。第1はエネルギーの流れで、系外へなす仕事となり、他はエントロピー生成 $-\mathbf{u} \cdot \nabla (p/T)$ をもたらすことになる。これが (3.30) 式の第2項である。すなわち圧力勾配が存在する場合には、体積変化による仕事の一部は散逸されることになる。具体的な例として、次節において理想気体の断熱自由膨張の例を扱うことにする。

通常、エントロピー生成 (3.30) 式の最後の項に表れる量、 $\rho \mathbf{F} - \nabla p$ を流れと呼び、それに共役な力を $-\mathbf{u}/T$ としている。しかしながら、われわれの場合には $\rho \mathbf{F} - \nabla p$ は浮力により遮蔽された実効的な力で、これは運動量の湧きだしであり、 $-\mathbf{u}/T$ はエントロピー表示における示量変数 (運動量) に共役な示強変数と解釈するのがより合理的であるとしている。このことを今少し詳しく考察してみよう

Gibbs の関係式は

$$Td(\rho s) = d(\rho \varepsilon) - \sum_{\kappa} \mu_{\kappa}^* d \rho_{\kappa} - \mathbf{u} \cdot d(\rho \mathbf{u}) \quad (3.33)$$

と書かれることに注意しよう。ここで化学ポテンシャル μ_{κ}^* は外力のポテンシャル ϕ_{κ} を含んでいる。このことは重要な意味をもっている。すなわち、系に作用する外力は、熱力学的には、示量変数 ρ_{κ} に共役な示強変数となっているのである。したがって、 ϕ_{κ} は状態方程式

$$\partial(\rho s) / \partial \rho_{\kappa} = -(1/T)(\mu_{\kappa} + \phi_{\kappa} - u^2/2) \quad (3.34)$$

によって定まり、エントロピーを記述する独立変数ではないということになる。また、(3.30)式における項 $-\sum_{\kappa} \sum_{\alpha} \nu_{\kappa\alpha} J_{\alpha} (\mu_{\kappa}^*/T)$ の解釈は、 ρ_{κ} の湧きだしである $\sum_{\alpha} \nu_{\kappa\alpha} J_{\alpha}$ と ρ_{κ} に共役な示強変数 $-\mu_{\kappa}^*/T$ との積である。 $\sum_{\kappa} \nu_{\kappa\alpha} \mu_{\kappa}^*/T$ を力（親和力）とし、 J_{α} を流れとするのは不合理である。また同様に、質量中心の運動 \mathbf{u} に対して、それに共役な示強変数は

$$\partial(\rho s) / \partial(\rho \mathbf{u}) = -\mathbf{u}/T \quad (3.35)$$

である。したがって、前述のように $\rho \mathbf{F} - \nabla p$ を湧きだし項と考えることが合理的である。また $-\mathbf{u}/T$ は力ではなく示強変数である。このように従来の誤った解釈は、エントロピー生成が流れと力の積の和となることを強く期待することに起因する。これは湧きだしのない場合についてのみ成立することである。

結局、われわれの結論は前節であげた欠点を基本的に解消したものとなっている。

§4. 断熱自由膨張のエントロピー生成

理想気体が断熱自由膨張するときのエントロピー生成の問題を考察しよう。今、底面積が A で高さが H である柱状の容器が高さ H_0 で仕切られ、その下の部分で1成分理想気体が温度 T 、圧力 p の平衡状態にあるものとする（図1）。この

容器全体は孤立系であり、外部との全ての熱力学的接触はないものとする。ただし重力場の中にあり、重力の加速度 \vec{g} の向きは図のように z 軸の負の向きである

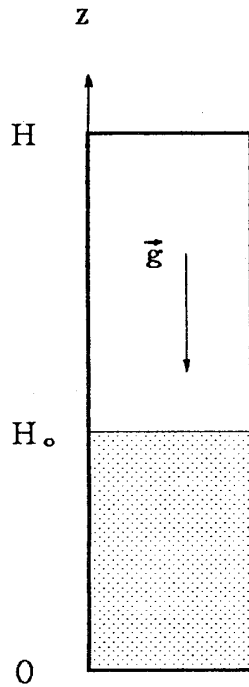


図1. 重力場における
断熱自由膨張

とする。時刻 $t=0$ において、仕切りを抜き取り断熱自由膨張をさせると、十分長い時間の後 ($t=t_0$ とする) には新たな平衡状態に到達する。この間のエントロピー生成を前節の結果を用いて以下に考察する。

時刻 t における全系のエントロピーは (3.7) 式より

$$S(t) = \int_{V(t)} d^3x \rho(x,t) s(x,t) \quad (4.1)$$

であり、その時間微分は質量が保存されるので

$$\begin{aligned} dS/dt &= \int_{V(t)} d^3x \rho ds/dt \\ &= \int_{V(t)} d^3x (-\nabla \cdot \mathbf{J}_S + \sigma_S) \end{aligned} \quad (4.2)$$

となる。1成分の理想気体を扱うことにするから $\mathbf{P}' = 0$, $\mathbf{J}_k = 0$ となり、(3.28), (3.30) 式から、 \mathbf{J}_S , σ_S はそれぞれ

$$\mathbf{J}_E = T\mathbf{J}_S + p\mathbf{u} \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} \sigma_S &= \{ \mathbf{J}_E \cdot \nabla(1/T) - \mathbf{u} \cdot \nabla(p/T) \} \\ &+ \{ \sigma_E(1/T) - (\rho \mathbf{F} - \nabla p) \cdot (\mathbf{u}/T) \} \end{aligned} \quad (4.4)$$

で与えられる。したがって (4.2) 式は

$$dS/dt = \int_{V(t)} d^3x \{ p \nabla \cdot \mathbf{u} + (-\nabla \cdot \mathbf{J}_E + \sigma_E) - (\rho \mathbf{F} - \nabla p) \cdot \mathbf{u} \} / T$$

$$\begin{aligned}
 &= \int_{V(t)} d^3x \{ p \rho d(1/\rho)/dt + \rho d\varepsilon/dt - \mathbf{u} \rho \cdot d\mathbf{u}/dt \} / T \\
 &= \int_{V(t)} d^3x \{ p \rho d(1/\rho)/dt + \rho de/dt \} / T
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

と変形される。今、理想気体を考え、全系は熱力学的接触のない孤立系としているから、温度 T は時間、空間によらず一定であり、また全内部エネルギーは変化しないので、

$$dS/dt = \int_{V(t)} d^3x (p/T) \rho d(1/\rho)/dt \tag{4.6}$$

が導かれる。ここで理想気体の状態方程式

$$p = kT \rho / m \tag{4.7}$$

を用いると (k はボルツマン定数)、結局

$$dS/dt = -(k/m) \int_{V(t)} d^3x \rho d(\ln \rho)/dt \tag{4.8}$$

を得る。これが、全エントロピーの時間変化を与える式である。ただし、 m は理想気体 1 粒子当たりの質量であり、全質量 M は全粒子数を N として、 $M = mN$ である。

さて、初期時刻 $t=0$ から、終時刻 $t=t_0$ までの全エントロピーの変化を ΔS とすると

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= -(k/m) \int_0^{t_0} dt \left\{ \int_{V(t)} d^3x \rho d(\ln \rho)/dt \right\} \\
 &= -(k/m) \int_0^{t_0} dt \left\{ (d/dt) \int_{V(t)} d^3x \rho \ln \rho \right\} \\
 &= -(k/m) \left[\int_{V(t)} d^3x \rho \ln \rho \right]_0^{t_0}
 \end{aligned} \tag{4.9}$$

である。ところで、始状態、終状態ともに熱力学的平衡の状態であるから、(4.9) 式は具体的に計算することができる。重力が存在しないときには、 ρ は場所によらないので容易に計算できて

$$\Delta S = kN \ln\{V(t_0)/V(0)\} \geq 0 \quad (4.10)$$

をうる。これは良く知られた結果である。

次に重力がある場合を考察しよう。始状態も終状態も平衡状態であるから、力学的釣合の条件を満足しなければならない。したがって、

$$p = p_0 \exp(-mgz/kT) \quad (4.11)$$

$$\rho = \rho_0 \exp(-mgz/kT) \quad (4.12)$$

である。ここで p_0, ρ_0 はそれぞれ容器の底($z=0$) の圧力、密度である。今、容器の高さを h 、平均密度を $\bar{\rho} = M/V$ とすると

$$\rho_0 = \bar{\rho} x e^x \operatorname{cosech} x \quad (4.13)$$

と書ける。ただし

$$x = mgh/(2kT) \quad (4.14)$$

とおいた。また、容器の最上部($z=h$) における密度を ρ_h と書くと

$$\rho_h = \bar{\rho} x e^{-x} \operatorname{cosech} x \quad (4.15)$$

である。重心の位置 z_{G} は

$$Mgz_{\text{G}} = \int_0^h \rho ghAdz \quad (4.16)$$

から

$$(mg/kT)z_{\text{q}} = (1 - \rho_h/\bar{\rho}) = 1 + x(1 - \coth x) \quad (4.17)$$

と求まり、

$$dz_{\text{q}}/dh = (1 - \tanh x)\{x \tanh x + (x - \tanh x)\}/(2 \tanh^2 x) > 0 \quad (4.18)$$

により h の増加関数である。重心の位置での密度 ρ_{q} は $\rho_0 \exp(-mgz/kT)$ であるから

$$-\bar{\rho} \ln \rho_{\text{q}} = \bar{\rho} (1 - \ln \rho) - \rho_h \quad (4.19)$$

が得られる。また密度が $\bar{\rho}$ となる高さ z を \bar{z} と書くことにすると、

$$\begin{aligned} mg\bar{z}/(kT) &= \ln(\rho_0/\rho) \\ &= x + \ln(x \operatorname{cosech} x) \end{aligned} \quad (4.20)$$

したがって

$$\begin{aligned} mg(\bar{z} - z_{\text{q}})/(kT) &= \ln(\rho_{\text{q}}/\bar{\rho}) \\ &= x \coth x - 1 + \ln(x \operatorname{cosech} x) \\ &\geq 0 \end{aligned} \quad (4.21)$$

であることがわかる。また

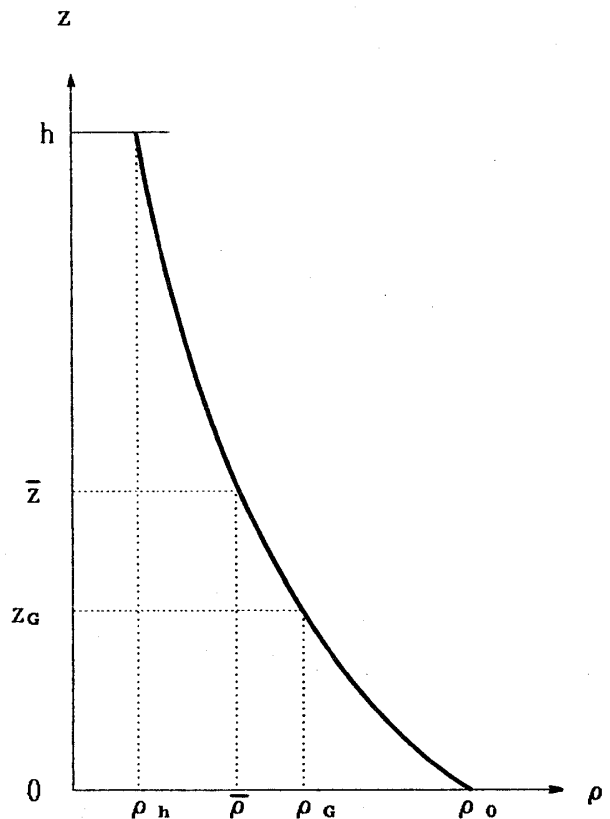


図2. 重力場における平衡系の密度分布

$$(d/dt)(\bar{z} - z_q) = (\sinh x - x)(\sinh x + x)/(2x \sinh^2 x) \geq 0 \quad (4.22)$$

であることから（ただし等号は $x=0$ のとき） $\bar{z} - z_q$ も h の増加関数である。これらの関係を図2に示す。

以上の準備のもとに、(4.9) 式に表れる積分は次のように計算される。

$$\begin{aligned} -(k/m) \int_V d^3x \rho \ln \rho &= (k/m) A(kT/mg) [\bar{\rho} \ln \bar{\rho} - \rho] \\ &= (k/m) V \{ \bar{\rho} (1 - \ln \rho_0) - \rho_h \} \\ &= -(k/m) V \bar{\rho} \ln \rho_q \\ &= -kN \ln \bar{\rho} - kN(mg/kT)(\bar{z} - z_q) \\ &= -kN \ln \bar{\rho} - kN \{ x \coth x - 1 + \ln(x \operatorname{cosech} x) \}. \end{aligned} \quad (4.23)$$

時刻 $t=0$ ($h=H_0$) および $t=t_0$ ($h=H$) における \bar{z}, z_q, x をそれぞれ $\bar{z}(0), \bar{z}(t_0), z_q(0), z_q(t_0), x(0), x(t_0)$ と書くことにすると、全エントロピーの変化 ΔS は

$$\begin{aligned} \Delta S &= kN \ln \{ V(t_0)/V(0) \} - kN(mg/kT) [\{ \bar{z}(t_0) - z_q(t_0) \} \\ &\quad - \{ \bar{z}(0) - z_q(0) \}] \end{aligned} \quad (4.24)$$

となる。ここで、第1項は (4.10) 式ですでに求めたように外場がない場合のエントロピーの増分で、第2項は、(4.22) で示したように $\bar{z} - z_q$ が h の増加関数であるから、符号まで含めると、負の値となっている。これは重力によりエントロピーの増加が抑制されたことを表しており、その量は $\bar{z} - z_q$ に比例することを示している。また、(4.24) 式は次のように書き直せる。

$$\Delta S = kN [\{ \ln \sinh x(t_0) - x(t_0) \coth x(t_0) \}]$$

$$- \{ \ln \sinh x(0) - x(0) \coth x(0) \}] \geq 0 \quad (4.25)$$

ただし、不等号は

$$(d/dh)(\ln \sinh x - x \coth x) = (mg/2kT)(x/\sinh^2 x) > 0 \quad (4.26)$$

であることによる。したがって、重力によりエントロピーの増加が抑制されたとしても、全エントロピーは増加することになる。

この節では、一例として重力場にある理想気体の断熱自由膨張のエントロピー生成の問題をあつかったが、その結果は §3 で定式化したエントロピー生成の表式が従来の理論の欠点を改善したものとなっていることを例示することとなった。

§5. エントロピー生成最小の原理⁸⁾

平衡系の熱力学では、種々の拘束条件に対応して、熱力学的ポテンシャルが存在し、そのポテンシャルが極値をもつ条件が系の平衡条件となる。また、その平衡状態の安定性については Le Chatelier-Braun の原理が成立する⁶⁾。非平衡系の熱力学においても、平衡系の熱力学の場合と同様な原理の存在が期待される。現に非平衡定常状態に関して、2つの変分原理が提示されている。第1は Onsager⁷⁾によって定式化されたものであり、エネルギー散逸最小の原理と呼ばれている。他の1つは Prigogine^{3, 13)}によるもので、エントロピー生成最小の原理とよばれるものである。

Glansdorffと Prigogine²⁾はエントロピー生成最小の原理を一般化し、散逸過程の時間発展規準を導出した。この時間発展規準は、対流がない場合には、エントロピー生成の熱力学的力に関する偏微分は常に負となることはできないというもので

$$\sum_{i=1}^f \int_{V(t)} d^3x \mathbf{J}_i \cdot d\mathbf{X}_i/dt \leq 0 \quad (5.1)$$

と表現される。しかしながら、特に対流のある系に対しては必ずしも満足のいく

ものとはなっていない⁴⁾。最近、Nakano⁵⁾はこの時間発展規準は非平衡定常状態にたいする Le Chatelier-Braun の原理と密接に結びついていることを示した。そこでこの節においては、先に求めた、より一般的なエントロピー生成の定式化に基づいて、時間発展基準の考察を行なうことを試みよう。

散逸関数 $\Psi(X, A)$ を次のように導入する。

$$\Psi(X, A) = \int_{V(t)} d^3x \rho(x, t) \phi(x, t) \quad (5.2)$$

ここで $\phi(x, t)$ は局所散逸関数であり次の形の方程式を満足するものとする

$$\rho \, d\phi/dt = \sum_{i=1}^f J_i \cdot dX_i/dt + \sum_{i=1}^f \sigma_i \, dA_i/dt. \quad (5.3)$$

収支方程式 (3.10) および熱力学的力を与える式 (3.19) を用いて、(5.3) 式は

$$\rho \, d\phi/dt - \nabla \cdot (\sum_i J_i \, dA_i/dt) = \sum_i \rho \, (da_i/dt) (dA_i/dt) \quad (5.4)$$

と書きかえられる。これは局所散逸関数 ϕ の収支方程式である。したがって、散逸関数 (5.2) の時間変化は、

$$d\Psi/dt = \int_{V(t)} d^3x \sum_i \rho \, (da_i/dt) (dA_i/dt) \quad (5.5)$$

となる。ただしここで、境界条件

$$\sum_i \int_{\partial V(t)} d\Sigma n \cdot J_i \, dA_i/dt = 0 \quad (5.6)$$

を用いた。

さて、Le Chatelier-Braunの原理は次のような不等式で表される

$$\sum_{i=1}^f \rho \, da_i \, dA_i < 0. \quad (5.7)$$

ここで微少変化 d を先に行なったように実質時間微分 d/dt でおきかえると

$$\sum_i \rho (da_i/dt)(dA_i/dt) < 0 \quad (5.8)$$

となる。これは Le Chatelier-Braun の原理の直接的帰結である。したがってわれわれは、(5.5) から

$$d\Psi/dt < 0 \quad (5.9)$$

を得る。これは Glansdorff と Prigogine の時間発展規準の拡張となっており、同時に Le Chatelier-Braun の原理の一般的表現でもある。すなわち、系の時間発展規準はその系の安定性の直接の帰結として表現することができる。系の不安定化は分岐を起こし新たな定常状態、散逸構造²⁾を作り出すことになる。先にも述べたように、われわれは、質量と同時にエネルギーについても保存則を仮定していないことを指摘しておこう。また、ここで導入した散逸関数は、熱力学的力と示強変数の関数であることに注目する必要がある。Glansdorff-Prigogine の原理は、(5.1) のように、熱力学的力とそれに共役な流れにより構成されている。

ここで、§4 で扱った理想気体の断熱自由膨張の問題に応用してみよう。この場合、(5.3) 式は

$$\rho \, d\psi/dt = -\mathbf{u} \cdot (d/dt) \nabla(p/T) - (\rho \vec{g} - \nabla p)^2 / \rho T \quad (5.10)$$

と書ける。ただし、 T が一定であること、および運動方程式

$$\rho \, d\mathbf{u}/dt = (\rho \vec{g} - \nabla p) \quad (5.11)$$

を用いた。容器の表面においては $\mathbf{n} \cdot \mathbf{u} = 0$ であるから (5.9) 式は

$$d\Psi/dt = \int_V d^3x \{ (dp/dt) \nabla \cdot \mathbf{u} - (\rho \vec{g} - \nabla p)^2 / \rho \} / T < 0 \quad (5.12)$$

である。したがって、容器の仕切りを抜き取ることにより、系に $dp/dt < 0$ なる作用を与えると、系は $\nabla \cdot \mathbf{u} > 0$ となるように応答する。すなわち、自然な時間発展として、系は自由膨張をすることになる。

§6. Euler 型の表現

外場として電磁場を取り扱うためには場の表現である Euler型の微分による表現を用いる方が便利であると考えられる。また AbikoとKitahara¹¹⁾ は Lagrange 型と Euler型との違いについて考察している。本論文においては Lagrange 型の表現を用いて記述してきたが、この節では Euler型の表現に書き直すことを行なおう。

実質微分 (Lagrange微分) と Euler 微分との関係 (3.9)式、すなわち

$$d/dt = \partial / \partial t + \mathbf{u} \cdot \nabla \quad (6.1)$$

を用いて、収支方程式 (3.10) を書き直すと

$$\partial (\rho a_i) / \partial t + \nabla \cdot \mathbf{J}_i^* = \sigma_i, \quad (i=0,1,\dots,f) \quad (6.2)$$

ただし

$$\mathbf{J}_i^* = \mathbf{J}_i + \rho a_i \mathbf{u} \quad (6.3)$$

である。ここで質量保存則

$$\partial \rho / \partial t + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (6.4)$$

を用いた。(6.3) 式において a_i がベクトルである場合には、 $a_i \mathbf{u}$ はディアドリック表現であると解釈する。

さて、この (6.2)式から、Lagrange表現の場合には独立変数を a_i ($i=1,2,\dots,f$) としたが、Euler 表現では ρa_i ($i=1,2,\dots,f$) を独立変数ととるべきことがわ

かる。したがって、熱力学の基本的関係式である Gibbs および Gibbs-Duhem の関係式は、それぞれ

$$d(\rho s) = \sum_{i=1}^f A_i d(\rho a_i) \quad (6.5)$$

$$\sum_{i=1}^f \rho a_i dA_i = 0 \quad (6.6)$$

であり、状態方程式は

$$A_i = \partial(\rho s) / \partial(\rho a_i), \quad (i=1, 2, \dots, f) \quad (6.7)$$

と表現される。そこで、(6.5) および (6.6) 式の微少変化 d を Euler 微分 $\partial / \partial t$ で置き換えると

$$\partial(\rho s) / \partial t = \sum_i A_i \partial(\rho a_i) / \partial t \quad (6.8)$$

$$\sum_i \rho a_i \partial A_i / \partial t = 0 \quad (6.9)$$

となり、これが先の (3.5), (3.6) 式に対応する非平衡熱力学の基本的な関係式となる。

そこで §3 と同様に、(6.8) 式は収支方程式 (6.2) 式を用いて

$$\partial(\rho s) / \partial t + \sum_i A_i \nabla \cdot \mathbf{J}_i^* = \sum_i A_i \sigma_i \quad (6.10)$$

したがって、

$$\partial(\rho s) / \partial t + \sum_i \nabla \cdot (A_i \mathbf{J}_i^*) = \sum_i \mathbf{J}_i^* \cdot \nabla A_i + \sum_i A_i \sigma_i \quad (6.11)$$

となり、一方 (6.2) で $i=0$ としたものは

$$\partial (\rho s) / \partial t + \nabla \cdot \mathbf{J}_s^* = \sigma_s \quad (6.12)$$

であるから、この式を (6.11) と比較して、エントロピー流 \mathbf{J}_s^* は

$$\mathbf{J}_s^* = \sum_i A_i \mathbf{J}_i^* \quad (6.13)$$

また、エントロピー生成 σ_s は

$$\sigma_s = \sum_i \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i^* + \sum_i A_i \sigma_i \quad (6.14)$$

であることが導かれる。ここで熱力学的力は

$$\mathbf{X}_i = -\nabla A_i \quad (i=1, 2, \dots, f) \quad (6.15)$$

であることは Lagrange 表現の場合とかわらない。

以上のことから、Euler 表現の場合には、エントロピーを表現する独立変数を ρa_i ($i=1, 2, \dots, f$) とすると同時に、流れを \mathbf{J}_i^* ($i=1, 2, \dots, f$) と書くことにすれば、先の Lagrange 表現の場合と類似のエントロピー流、エントロピー生成などの種々の関係式が導かれることになる。

そこで、具体的に §3 の表1を書き直してみると、表2が得られる。ここで特に注意すべき点は、 $\rho \cdot (1/\rho) = 1$, $\mathbf{J}_v^* = -\mathbf{u} + \rho \cdot (1/\rho) \mathbf{u} = 0$ となることである。した

i	1	2	3	4
示量変数 ρa_i	$\rho \varepsilon$	1	$\rho \kappa$	$\rho \mathbf{u}$
示強変数 A_i	$1/T$	p/T	$-\mu_k^*/T$	$-\mathbf{u}/T$
熱力学的力 \mathbf{X}_i	$\nabla (1/T)$	$\nabla (p/T)$	$\nabla (-\mu_k^*/T)$	$\nabla (-\mathbf{u}/T)$
流れ \mathbf{J}_i^*	\mathbf{J}_ε^*	0	$\mathbf{J}_k^* = \rho \kappa \mathbf{u}_k$	$\mathbf{P}' + \rho \mathbf{u} \mathbf{u}$
湧きだし σ_i	σ_ε	$\sigma_v = 0$	$\sum_\alpha \nu_{k\alpha} J_\alpha$	$\rho \mathbf{F} - \nabla p$

表2. Euler 表現における熱力学的変数群

がってこの場合、エントロピー流 J_S^* は (6.13) 式から

$$J_S^* = (1/T)J_\varepsilon^* - \sum_k (\mu_k^*/T)J_k^* - (u/T) \cdot (P' + \rho uu) \quad (6.16)$$

であり、エントロピー生成 σ_S は (6.14) により

$$\begin{aligned} \sigma_S = & \{ J_\varepsilon^* \cdot \nabla (1/T) - \sum_k J_k^* \cdot \nabla (\mu_k^*/T) - (P' + \rho uu) : \nabla (u/T) \} \\ & + \{ \sigma_\varepsilon (1/T) - \sum_k \sum_\alpha v_{k\alpha} J_{k\alpha} (\mu_k^*/T) - (\rho F - \nabla p) \cdot (u/T) \} \end{aligned} \quad (6.17)$$

である。

ここで以下のことを指摘しておこう。表2からわかるように、Euler の関係式は

$$\rho s = \rho \varepsilon (1/T) + p/T - \sum_k \rho_k (\mu_k^*/T) - \rho u \cdot (u/T) \quad (6.18)$$

である。この式に u をかけて (6.16) から引くと

$$J_S = (1/T)J_\varepsilon - (p/T)u - \sum_k (\mu_k^*/T)J_k - (u/T) \cdot P' \quad (6.19)$$

となりこれは、Lagrange表現の場合のエントロピー流れを与える式 (3.17) と一致する。また、(6.18)より Gibbs-Duhemの関係式は

$$\rho \varepsilon d(1/T) + d(p/T) - \sum_k \rho_k d(\mu_k^*/T) - \rho u \cdot d(u/T) = 0 \quad (6.20)$$

であるから、微少変化 d を空間的微少変化 ∇ と考えると

$$\rho \varepsilon \nabla (1/T) + \nabla (p/T) - \sum_k \rho_k \nabla (\mu_k^*/T) - \rho u \cdot \nabla (u/T) = 0 \quad (6.21)$$

となる。これに u をかけて (6.17) 式から引きさると

$$\begin{aligned} \sigma_s = & \{ \mathbf{J}_\varepsilon \cdot \nabla (1/T) - \mathbf{u} \cdot \nabla (p/T) - \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{J}_{\mathbf{k}} \cdot \nabla (\mu_{\mathbf{k}}^*/T) - \mathbf{P}' : \nabla (\mathbf{u}/T) \} \\ & + \{ \sigma_\varepsilon (1/T) - \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} v_{\mathbf{k}\alpha} J_{\alpha} (\mu_{\mathbf{k}}^*/T) - (\rho \mathbf{F} - \nabla p) \cdot (\mathbf{u}/T) \} \end{aligned} \quad (6.22)$$

となるが、これは先に求めた Lagrange 表現によるエントロピー生成の式 (3.30) と同一のものである。

最後に、時間発展基準について考えよう。空間に固定された時間によらない領域 V を考え、新たな散逸関数 Ψ^* を

$$\Psi^* (X, A) = \int_V d^3x \phi^* (x, t) \quad (6.23)$$

により導入する。局所的散逸関数 $\phi^* (x, t)$ は

$$\partial \phi^* / \partial t = \sum_i \mathbf{J}_i^* \cdot \partial \mathbf{X}_i / \partial t + \sum_i \sigma_i \partial A_i / \partial t \quad (6.24)$$

を満足するものとする。これは収支方程式 (6.2) を用いて

$$\begin{aligned} \partial \phi^* / \partial t &= \sum_i \nabla \cdot (\mathbf{J}_i^* \partial A_i / \partial t) \\ &= \sum_i \{ \partial (\rho a_i) / \partial t \} \partial A_i / \partial t \end{aligned} \quad (6.25)$$

と書き直される。したがって、散逸関数 Ψ^* の Euler 時間微分は

$$\partial \Psi^* / \partial t = \int_V d^3x \sum_i \{ \partial (\rho a_i) / \partial t \} \partial A_i / \partial t \quad (6.26)$$

である。ここで、境界条件を

$$\sum_i \int_{\partial V} d\Sigma \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_i^* \partial A_i / \partial t = 0 \quad (6.27)$$

とおいた。したがって、Le Chatelier-Braun の原理により

$$\partial \Psi^* / \partial t < 0 \quad (6.28)$$

を得る。これが Euler 表現による時間発展規準である。

§7. おわりに

局所平衡系のエントロピーを記述する自然な変数は示量変数 (a_i) の組である。これに共役な示強変数 (A_i) は状態方程式によって与えられる従属変数であり、示量変数の関数である。一方局所平衡の仮説にもとづく非平衡系の熱力学においては、示量変数はそれぞれ流れ (J_i) と湧きだし (σ_i) によって表現される収支方程式を満足しなければならない。この湧きだし項は外力、化学反応、核反応などによってもたらされるものであり、平衡系においては存在しなかった新たな変数である。

全ての湧きだし項が 0 であり、すなわち全ての示量的物理量が保存されるときには、エントロピー生成 (σ_s) は熱力学的流れ (J_i) と力 (X_i) の積 ($J_i \cdot X_i$) の和 ($\sum_i J_i \cdot X_i$) で表される。このとき、 J_i (あるいは X_i) は構成方程式により与えられる従属変数であり X_i (あるいは J_i) の関数であるとする、エントロピー生成あるいは散逸エネルギーは非平衡系を記述する熱力学的ポテンシャルとして働き、エントロピー生成最小の原理あるいは散逸エネルギー最小の原理を導きだすことになる。しかしながら、 $\sigma_i \neq 0$ の場合には、エントロピー生成は (3.18) で示したように示強変数 (A_i) と湧きだし項 (σ_i) の積 ($A_i \sigma_i$) の和 ($\sum_i A_i \sigma_i$) がつけ加わることになる。そこで新たな散逸関数 $\Psi(X, A)$ が導入され、Le Chatelier-Braun 型の時間発展規準を定式化することができる。この散逸関数が、流れと力の関数としてではなく、熱力学的力と示強変数により構成されていることを強調しておこう。

Le Chatelier-Braun の原理は、安定な平衡状態にある系に、ある作用を加えて状態を変化させると、系の状態変数はその作用を打ち消す方向に変化すると主張する。言い換えれば、非平衡状態にある系は安定な定常状態へむかって変化する、ということになる。したがって、われわれの提案する時間発展規準は Le Chatelier-Braun の原理の非平衡熱力学的定式化となっている。

最後に、この論文ではエネルギー保存および質量保存という条件が前提とされ

ていないことを想起しよう。したがって宇宙論などへの応用が期待される。

謝辞

この研究を進めるにあたって、多くの有益なご討論をいただいた中野藤生、北原和夫の両教授に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) S.R. De Groot and P. Mazur: Nonequilibrium Thermodynamics (North-Holland, 1962 ; Dover Publications, New York 1984).
- 2) P. Glansdorff and I. Prigogine: Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations (Wiley Interscience, 1971). [松本元・竹山協三訳: 構造・安定性・ゆらぎ (みすず書房, 1977)]
- 3) I. Prigogine: Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes (3rd ed. Interscience, 1967).
- 4) 北原和夫: エントロピー (小野他編、朝倉書店、1985) Ch.10.
- 5) H. Nakano: Prog. Theor. Phys. 77, 880 (1987)
- 6) H.B. Callen: Thermodynamics (John Wiley & Sons, 1960). [山本 常信・小田 垣孝訳: 熱力学 上、下 (吉岡書店、1978, 1979)],
橋爪夏樹: 熱・統計力学入門 (岩波書店、1980).
- 7) L. Onsager: Phys. Rev. 37, 405 (1931) ; 38, 2265 (1931).
L. Onsager and S. Machlup: Phys. Rev. 91, 1505 ; 1512 (1953).
- 8) M. Ichiyanagi and K. Nisizima: J. Chem. Phys. 投稿中
- 9) P.C. Martin, O. Parodi and P.S. Pershan: Phys. Rev. A6, 2401 (1972).
- 10) M. Matsushita: J. Phys. Soc. Japan 41, 674 (1976).
- 11) S. Abiko and K. Kitahara: J. Phys. Soc. Japan 56, 2332 (1987).
- 12) S. Chandrasekhar: Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability (Dover Publications, New York 1981).
- 13) I. Prigogine: Physica 15, 272 (1949).